

19 APR 2004

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 27 MAY 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

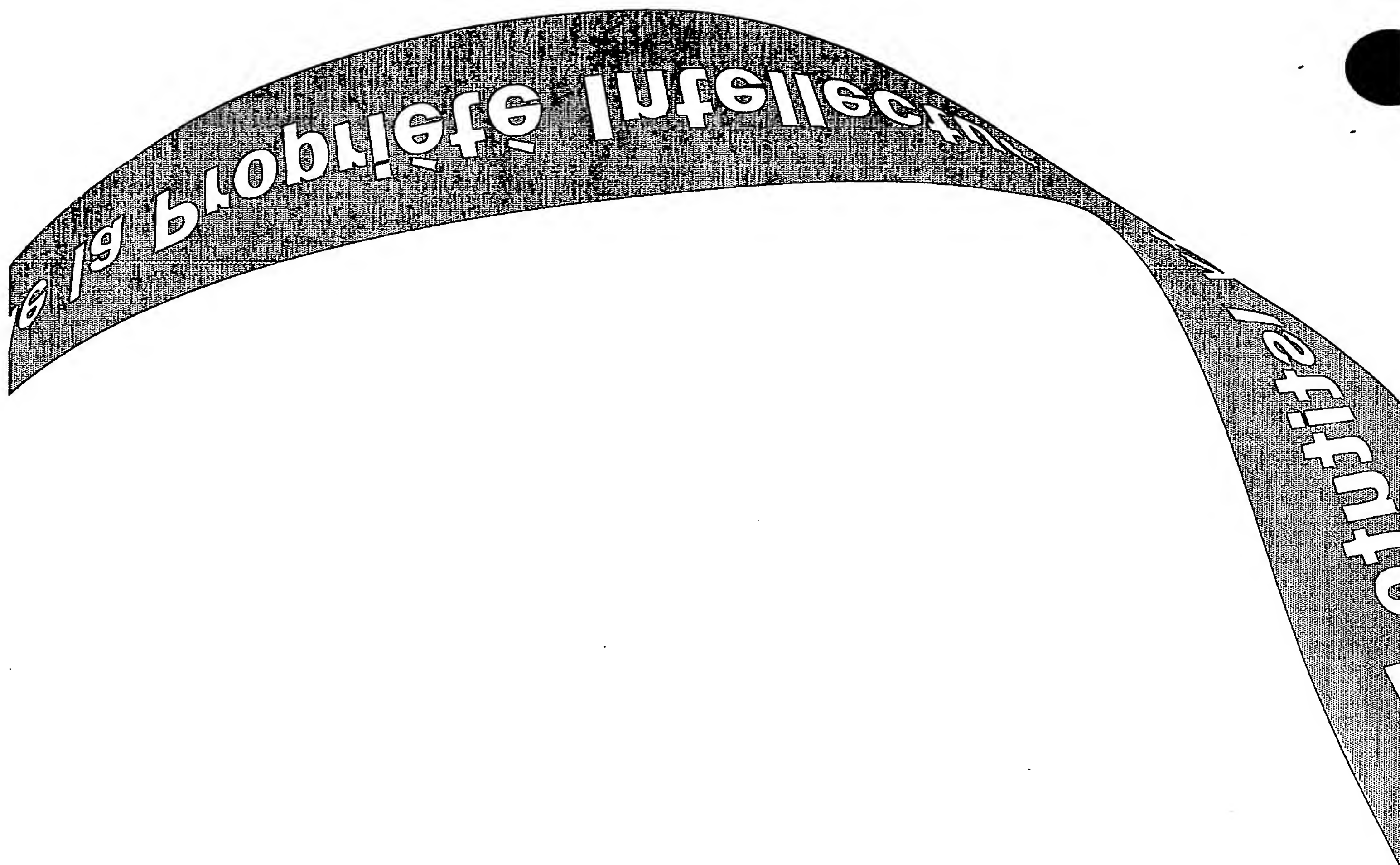
Bern, 2 FEB. 2004

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
CONFORMANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)



Patentgesuch Nr. 2003 0696/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Beschleuniger für die Niedrigtemperaturhärtung.

Patentbewerber:

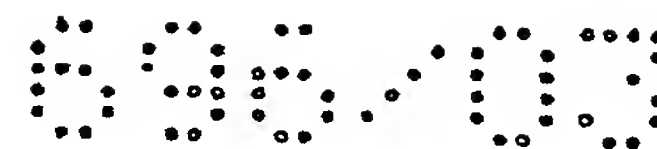
Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:

Solvias AG Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 16.04.2003

Voraussichtliche Klassen: C08G



Beschleuniger für die Niedrigtemperaturhärtung

Die Erfindung betrifft neue Mannichbasen auf Basis von 1-Imidazolymethyl-substituierten-2-naphthol-Verbindungen sowie ihre Verwendung als Beschleuniger für Epoxidharzsysteme, die hohe ILS-Werte in Laminaten ermöglichen, insbesondere für das Imprägnieren nach Harzinfusions-, dem „Wet Lay up“- und anderen Imprägnierv Verfahren. Die beschriebenen Beschleuniger sind ausserdem für Sinterpulver-Vergussharz- und Pressmassenanwendungen geeignet.

Die Verbindung 1-Imidazolymethyl-2-naphthol und andere Imidazolkatalysatoren und Beschleuniger im Zusammenhang mit Epoxidharzen sind bekannt.

Die üblicherweise verwendeten Imidazole wie Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methyl-imidazole oder auch 2-Phenylimidazole liefern jedoch in vielen Epoxidharzformulierungen zu kurze Lagerstabilitäten von Prepregs bei Raumtemperatur, wenn sie in Prepregformulierungen eingesetzt wurden.

In der Vergangenheit versuchte man dieses Problem zu lösen, indem man die Reaktivität der Imidazole durch Salzbildung mit organischen oder anorganischen Säuren zu vermindern suchte, siehe z.B. US 3,356,645 und US 5,001,212. In diesen Fällen erreichte man Verbesserungen der Standzeiten, die in vielen Anwendungen jedoch nicht ausreichend waren.

Ein weiteres Konzept zur Erhöhung der Standzeiten stellt die Bildung von Imidazolkomplexen durch Reaktion von Imidazolen mit Metallsalzen dar, siehe z.B. US 4,101,514 und US 4,487,914. In der Regel wird die so erreichbare Verbesserung der Standzeiten durch ein Erhöhen der Verarbeitungstemperaturen erkauft. Darüber hinaus verursachen die im gehärteten Epoxidharzsystem vorliegenden Metallkomplexe eine Verschlechterung der dielektrischen Werte sowie eine Erhöhung der Wasseraufnahme. Die Wasseraufnahme sollte sich jedoch in vielen Anwendungen nicht wesentlich verändern, da sonst die Glassübergangstemperatur abgesenkt werden kann, was zu einer beträchtlichen Veränderung der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften des imprägnierten Bauteils führen kann.

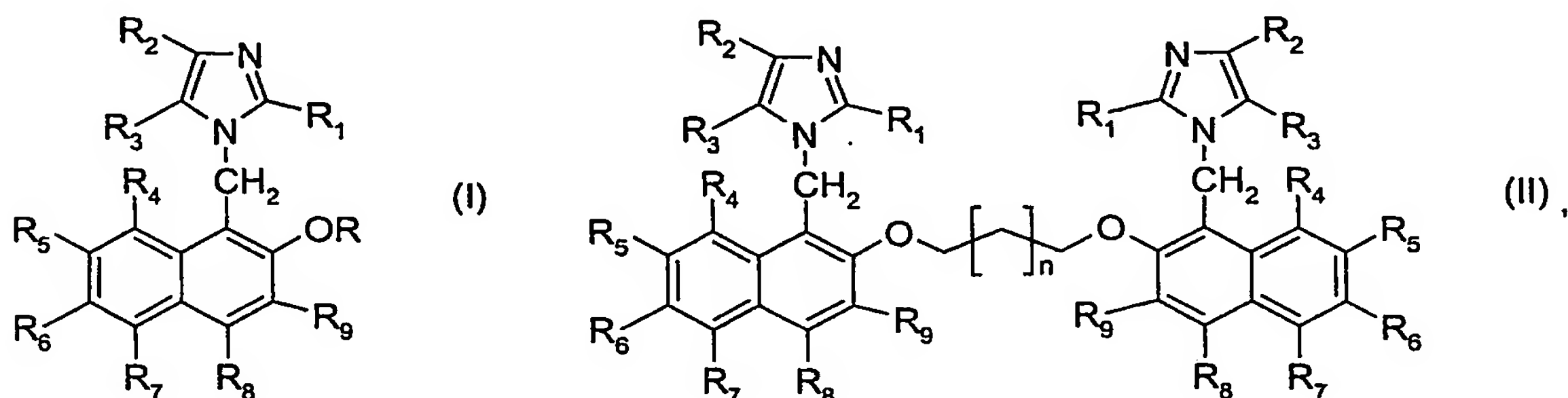
Die EP 0 761 709 A beschreibt 1-Imidazolymethyl-substituierte-2-naphthol-Verbindungen als Katalysatoren, die es ermöglichen, die in den o.g. Zitaten beschriebenen Nachteile im wesentlichen zu umgehen. Es handelt sich um stabile Mannich-Basen, die in Epoxidharz-



Es wurde nun gefunden, dass 1-(Imidazolyl-2-methyl)-2-naphthol zwar hervorragende Lagerstabilitäten bei Raumtemperatur in Prepregformulierungen ermöglicht, jedoch keine interlaminaren Scherfestigkeitswerte von 50 MPa. Der maximal erreichbare Wert liegt bei 22 MPa, unabhängig davon, ob man bei 60°C vier Stunden, bei 75°C vier Stunden, oder acht Stunden bei 75°C oder 30 Minuten bei 140°C härtet. Der Grund hierfür ist in einer verminderten Löslichkeit und daher abgeschwächten Reaktivität des Beschleunigers im betrachteten Temperaturbereich von 60°C bis 140°C zu suchen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Mannichbasen auf Basis von 1-Imidazolylmethyl-substituierten-2-naphthol-Verbindungen, deren freie aromatische Hydroxylgruppe alkyliert ist, ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das eine vorteilhafte Verwendung als Beschleuniger für Epoxidharzsysteme, insbesondere für das Harzinfusions-Verfahren, das Wet-Lay-up- sowie Imprägnierverfahren ermöglicht, weil solchermassen imprägnierte Halbzeuge, zusätzlich zu einer Prepreglagerstabilität von 2-8 Tagen, auch ILS-Werte von 50 MPa liefern, wenn man sie vier Stunden lang bei 60°C oder 4-8 Stunden lang bei 75°C härtet.

Ein erster Gegenstand vorliegender Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II):



wobei

R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander

H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl;

aromatisches oder aliphatisches C_{3-12} Acyl; oder

C_{3-12} Alkyl oder C_{6-10} Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeuten; oder

R_1 C_{3-12} Alkyl substituiert mit OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeutet; oder

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander C_{1-17} Alkoxy bedeuten;

R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , und R_9 jeweils unabhängig voneinander

H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; C_{1-12} Alkoxy; oder OH bedeuten;

R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander C₁₋₁₇Alkoxy bedeuten;

R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 , und R_9 jeweils unabhängig voneinander

H; C_{1-10} Alkyl; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkinyl; C_{1-12} Alkoxy; oder OH bedeuten;

für Formel (I) R C_{1-12} Alkyl; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen;

C_{3-12} Alkenyl; oder C_{3-12} Alkinyl bedeuten; und

für Formel (II) $n = 6, 8, 10$, oder 12 bedeutet.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) bei denen die Reste R_2 bis R_9 ein Wasserstoffatom bedeuten, und der Rest R_1 C_{1-4} Alkyl (Methyl, Ethyl, n,i-Propyl, n,i,t-Butyl), oder Phenyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen, und R C_{3-12} Alkyl oder C_{3-12} Alkenyl bedeutet, und für Formel (II) $n = 8, 10$, oder 12 bedeutet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können durch an sich bekannte Verfahren hergestellt werden. Dazu wird zunächst ein 1-Imidazolylmethyl-substituiertes-2-naphthol hergestellt wie z.B. in der EP 0 761 709 A beschrieben. Die Hydroxylgruppe des Naphthols wird anschliessend auf herkömmlichen Wege verethert, vorzugsweise in alkalischem Milieu.

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich wie eingangs erwähnt als Beschleuniger für härtbare Epoxidharzsysteme. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher härtbare Epoxidharzzusammensetzungen enthaltend

- a) ein Epoxidharz, dessen Epoxidgehalt 0,1 bis 11, vorzugsweise 0,1 bis 2,2 Epoxidäquivalente/Kg aufweist,
- b) eine Verbindung der o.g. Formel (I) oder (II),
- c) ein Härter für das Epoxidharz, und optional
- d) ein in der Epoxidharztechnik üblicher Zusatzstoff.

Als Komponente (a) sind im Prinzip alle Epoxidharze geeignet.

Geeignet sind z.B. Di- oder Polyglycidylether von cycloaliphatischen Polyolen, wie 2,2-Bis(4'-hydroxycyclohexyl)propan, Di- oder Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, Bis(4'-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol-F), 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(4'-hydroxy-3',5'-dibromphenyl)propan, 1,1,2,2-Tetrakis(4'-hydroxyphenyl)ethan, oder Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd, wie Phenol-Novolake und Kresol-Novolake; ferner Di- oder Poly(β -methylglycidyl)ether der oben angeführte Polyalkohole und Polyphenole; Polyglycidylester und Poly(β -methylglycidyl)ester von mehrwertigen Carbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure und Hexahydrophthalsäure; Glycidyl-derivate von Aminophenolen, wie z.B. Triglycidyl-p-

aminophenol; N-Glycidyl-derivate von Aminen, Amiden und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(4-amino-phenyl)methan, Triglycidylisocyanurat, N,N-Diglycidyl-N,N'-ethylenharnstoff, N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5-isopropylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethyl-6-isopropyl-5,6-dihydrouracil; multifunktionelle Epoxidharze, wie die in EP-A 205 409 und EP-A 204659 beschriebenen 2,6-disubstituierten 4-Epoxypropylphenylglycidylether und deren Addukte; mit je zwei Glycidyloxy- und 2,3-Epoxypropylgruppen substituierte Bisphenole, wie z.B. das in der GB 828364 beschriebene 2,2-Bis(3'-epoxypropyl-4'-epoxypropylphenyl)propan; Glycidyl-derivate von Tetramethylol-substituierten Cyclohexanolen, Cyclohexanonen, Cyclopentanol- und Cyclopentanonen, wie die in der US 4,549,008 beschriebenen Verbindungen; Glycidyloxy-substituierte Benzophenone und Glycidyloxydiketone, wie die in der US 4,649, 181 beschriebenen Verbindungen.

Im allgemeinen können in den erfindungsgemässen Formulierungen auch Gemische von zwei oder mehreren Epoxidharzen als Komponenten verwendet werden.

Als Epoxidharze eignen sich vorzugsweise Glycidylether wie Bisphenol-A oder -F, Glycidylester, N- und N,O-Glycidyl-derivate von aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen, sowie cycloaliphatische Glycidylverbindungen. Bevorzugt weisen sie eine Funktionalität von 0,1 bis 2,2 Epoxidäquivalente/Kg auf.

Als Härter, respektive Komponente (c), können im Prinzip alle in der Epoxidharzchemie üblichen Härter eingesetzt werden, wie z.B. Amine, Dicyandiamid, Cyanoguanidine, Melamine, Novolake, Kresol-Novolake, Polyole und Anhydride.

Grundsätzlich geeignete Härter sind auch die Dihydroxyaromaten wie die bereits erwähnten Bis- oder Diphenole. Neben Diphenolen können auch Tri- oder Polyphenole, wie z.B. 2,4,6-Tris[2'-(p-hydroxyphenyl)-2'-propyl]benzol (der Mitsui Petrochemical) verwendet werden.

Als Härter werden bevorzugt Amine und Polyamine, z.B. vom Typ Jeffamin D und T, und andere eingesetzt. Genannt seien z.B. o-, m-, und p-Phenylendiamin; Diaminotoluole, wie, 2,4-Diaminotoluol, 1,4-Diamino-2-methoxybenzol, 2,5-Diaminoxylol, 1,3-Diamino-4-chlorbenzol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylthioether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Diaminobenzophenon, 1,8- oder 1,5-Diaminonaphthalin, 2,6-Diaminopyridin, 1,4-Piperazin, 2,4-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-s-triazin, Di-, Tri-, Tetra-, Hexa-, Hepta-, Octa-, und Decamethyldiamin, 3-Methyl-heptamethylen-1,6-diamin, 3-Methoxyhexamethyldiamin, 2,11-Diaminododecan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-

hexamethyldiamin, 1,2-Bis(3-aminopropoxy)ethan, N,N'-Dimethylethyldiamin, N,N'-Dimethyl-1,6-diaminohexan sowie die Diamine der Formeln

- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ und $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-Bis(2-methyl-4-aminopentyl)benzol, 1,4-Bis(aminomethyl)benzol.

Weiterhin geeignete Amine sind carbocyclisch-aromatische Diamine, insbesondere substituierte zweikernige Diamine, wie beispielsweise Bis(3,5-diisopropyl-4-aminophenyl)methan, Bis(2-chlor-3,5-diethyl-4-aminophenyl)methan, Bis(3-ethyl-4-amino-5-sek.-butylphenyl)methan, Bis(2-chlor-3,5-diethyl-4-aminophenyl)methan und Bis(3,5-diethyl-4-aminophenyl)methan.

Ausserdem geeignet sind Propan-1,3-diamin, m-Xylol-diamin, Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin-(isophorondiamin), Polyaminoamide, z.B. solche, die aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren bestehen; Polyphenole, wie Resorcinol, Hydrochinon, Bisphenol A und Phenol/Aldehyd Harze, sowie Polythiole wie z.B. "Thiokolle".

Insbesondere bevorzugt sind Di- oder Polyamine, aminoterminierte Polyalkylenglycole (z.B. Jeffamine, hier Jeffamin D 230, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide, insbesondere Di- oder Copolymere von Propylenglycol und Ethylenglycol, aminoterminierte Polybutadiene mit Molekulargewichten im Bereich von ca. 150 und 5000, insbesondere zwischen 200 und 600.

Als optionale Komponente d) können die in der Epoxidharztechnik üblichen Zusatzstoffe eingesetzt werden. Hierunter werden die gebräuchlichen Hilfs- und Zusatzstoffe verstanden, wie sie der Fachmann in Bezug auf die jeweilige Anwendung kennt und einsetzt. Dies sind z.B. organische und anorganische Füllstoffe und Pigmente, Trennmittel, viskositätsbeeinflussende Additive.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen können die erfindungsgemässen Beschleuniger vorgängig im Härter, bei in der Regel erhöhten Temperaturen, gelöst werden, z.B. bei Verwendung eines Jeffamins bei ca. 80°C. Derartige Lösungen lässt man auf 40°C abkühlen und vermischt sie dann mit dem Epoxidharz. Diese Mischungen lassen sich dann unmittelbar als RTM- oder Imprägnierlösung einsetzen. Eine andere Möglichkeit besteht darin die erfindungsgemässen Beschleuniger vorgängig im Epoxidharz homogen zu dispergieren, z.B. mittels geeigneter Rührer, wie Ultra Thurrax oder einem Drei-Walzen Stuhl.

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden zweckmässig in 1 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf die gesamte Formulierung, verwendet. Insbesondere zweckmässig ist die Verwendung von 5 bis 7 Gewichtsteilen. Die Härter werden in den üblichen Mengen eingesetzt, die daher so bemessen sind, dass im Mittel auf eine Epoxidgruppe 0,5 bis 1,5, bevorzugt 0,8 bis 1,2 funktionelle Gruppen des Härters kommen. Hilfs- und Zusatzstoffe können prinzipiell in weiten Mengenbereichen eingesetzt werden, solange dies ohne signifikanten Viskositätsanstieg der gewünschten Zusammensetzungen möglich ist.

Wie bereits erwähnt, vermindern die erfindungsgemässen Verbindungen die Lagerstabilitäten von Prepregs, wenn man sie z.B. in Epoxidharz / Amin Formulierungen verwendet und die so hergestellten Prepregs bei Raumtemperatur lagert. Jedoch weisen Prepregs, die derartige Beschleuniger enthalten, die Fähigkeit auf, einen ILS-Wert von 50 MPa zu liefern, selbst dann, wenn das Prepreg sieben Tage bei Raumtemperatur gelagert wurde und keinen Fluss mehr aufweisen sollte. Diese Eigenschaft machen sie besonders interessant zur Herstellung von vorgeformten Prepregs, die über einen Pressprozess zur Entfernung eingeschlossener Luft weitgehend auf die Endmasse bei Raumtemperatur gebracht werden und zu einem späteren Zeitpunkt, z.B. eine Woche später, in einem weiteren Härtungsschritt in das Laminat umgewandelt werden. Daher sind die erfindungsgemässen Beschleuniger insbesondere geeignet zur Verwendung in Epoxidharzformulierungen, die als Pressmassen, Sinterpulver, Enkapsuliersysteme, Giessharze und zur Herstellung von Prepregs und Laminaten nach dem Harzinfusionsverfahren-Verfahren, "Wet Lay up"- und Injektionsverfahren eingesetzt werden, insbesondere zur Herstellung grossflächiger Bauteile, wie z. B. Windmühlenflügel.

Versuchsteil

a) Herstellung der Mannichbasen. Allgemeine Beschreibung der Veretherung von einem Naphthol am Beispiel von 1-Imidazolylmethyl-2-naphthol. Alkalische Variante in DMSO.

In einen Sulfierkolben (300-400 ml), der mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer versehen ist, legt man Dimethylsulfoxid vor und versetzt unter Rühren mit dem gewählten Naphthol. Es resultiert eine beigefarbene Suspension. Zu der gerührten Lösung setzt man KOH in pulverisierter Form zu. Dabei färbt sich die Lösung von beige über grün und klärt sich innerhalb von ca. 15 Minuten zu einer tiefgrünen Lösung, die noch wenig Feststoffanteile enthält. Die Innentemperatur im Kolben beträgt etwa 22°C. Bei dieser Temperatur setzt man tropfenweise das Alkylhalogen respektive das Alkyldihalogen hinzu.

Man erwärmt im Verlauf von 15 Minuten auf 30°C. Dann setzt man das verbliebene Alkyl- respektive Dihalogenalkyl in weiteren neun Minuten zu. Man erwärmt den Kolbeninhalt zunächst auf knapp 50°C und dann auf etwa 70°C. Man lässt zwei –drei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Im Anschluss daran schüttet man die Reaktionslösung auf 150 g Eis. Man erhält einen beigebraunen Feststoff und eine milchige wässrige Phase. Die organische Phase trennt man von der wässrigen Phase ab und schüttelt letztere fünfmal mit je 50 mL Toluol aus. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über wasserfreiem Natrium- sulfat. Nach dem Stehen über Nacht und dem Abnutschen des Trockenmittels entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Dieses Rohprodukt nimmt man in 20 ml Isopro- panol auf und erwärmt es unter Rückfluss auf etwa 65°C. Das Produkt friert man mit Trockeneis aus der Lösung aus und nutschts Isopropanol ab. Den Feststoff trocknet man schliesslich bei etwa 40°C / 0,3 mbar etwa zwei Stunden lang. Die verwendeten Mengen der einzelnen Komponenten finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

Tabelle 1:

V ¹⁾	Komp. 1 ²⁾	Komp. 2 ²⁾	Komp. 3 ²⁾	Lsm ³⁾	Ausb. ⁴⁾	Smp ⁵⁾
1	11.91 (50)	10.56 (51)	3.08 (55)	100	80-86	83
2	35.73 (150)	18.91 (153)	9.24 (165)	300	37	93
3	35.73 (150)	38.13 (153)	9.24 (165)	300	91	81
4	35.73 (150)	14.16 (153)	9.24 (165)	300	85	91
5	28.59 (120)	18.0 (60)	7.08 (126)	300	48	158

¹⁾ V = Versuch; ²⁾ Komp. = Komponente, Menge in g und mmol (), Komponente 1 = 1-Imidazolylmethyl-2- naphthol, Komponente 2 für V1 = Nonylbromid, V2 = Allylbromid, V3 = Dodecylbromid, V4 = Butylchlorid, V5 = 1,10-Dibromododecan; Komponente 3 = KOH

³⁾ Lsm = Lösemittel in ml, Lösemittel o.g. Versuche ist jeweils Dimethylsulfoxid (DMSO);

⁴⁾ Ausb = Ausbeute in %; ⁵⁾ Smp = Schmelzpunkt (DSC) in °C. Die weitere Charakterisierung der Produkte erfolgte per ¹H- und ¹³C-NMR (d⁶-DMSO) und C,H,N,O-Analysen.

Als besonders geeignet werden Verbindungen mit einem Schmelzpunkt kleiner als 100°C angesehen, die in 1 bis 10 Gewichtsteilen der gewünschten Formulierung zugesetzt werden. Als insbesondere geeignet werden Konzentrationen von 5-7 Gewichtsteilen betrachtet, siehe hierzu auch Tabelle 2.

b) Verwendungsbeispiele der erfindungsgemässen Mannichbasen

Die Produkte aus dem o.g. Versuchsteil a) werden bei Temperaturen zwischen 60°C und 80°C in den Aminhärter eingelöst. Es resultieren orangefarbene bis dunkelbraune klare

Lösungen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man diese Lösung der berechneten Menge Epoxidharz zu. Siehe im Einzelnen hierzu die nachfolgende Tabelle 2:

Tabelle 2

Versuch	Vergleich	V6	V7	V8	V9	V10
LY 556 ¹⁾	100	100	100	100	100	100
Jeffamin ²⁾	10	10	10	10	10	8
Beschleuniger ³⁾	10					
V1 ⁴⁾		7				
V2 ⁴⁾			5			
V3 ⁴⁾				5	5	3
DY 965 ⁵⁾				5	10	
Minimale Viskosität bei 60°C [mPa•s] ¹²⁾	800-1000	150	150	150	Ng ¹¹⁾	150
Herstellung ⁶⁾	8	2-7	2	2	2	2
Prepreg ⁷⁾	12	12	?	12	12	12
Harzgehalt ⁸⁾	40-42	40-42	40-42	40-42	40-42	40-42
Lagerung ⁹⁾	RT	RT	RT	RT	RT	RT
Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 30 min bei 140°C:						
F _{max} [N] ¹⁰⁾	601+/-38	2067+/-52	2109+/-52	1201+/-33	989+/-62	1037+/-20
σ _{max} [MPa] ¹⁰⁾	22.6+/-1.4	50.9+/-1.2	52+/-0.7	44.2+/-1.5	38.2+/-2.5	34.6+/-0.7
Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 4 h bei 75°C:						
F _{max} [N]	426+/-37	496+/-30	Ng	964+/-73	1074+/-35	1082+/-29
σ _{max} [MPa]	16.0+/-1.4	13.4+/-0.7	Ng	38.1+/-1.8	40.3+/-0.9	40.6+/-1.3
Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 8 h bei 75°C:						
F _{max} [N]	400+/-33	1271+/-125	Ng	959+/-48	927+/-36	1182+/-102
σ _{max} [MPa]	16.0+/-1.3	43.0+/-4.0	Ng	38.6+/-1.7	37.7+/-1.3	45.4+/-3.3
Interlaminare Scherfestigkeit (ILS) nach 4 h bei 60°C:						
F _{max} [N]	Nm ¹¹⁾	2132 +/-14	Ng	Ng	Ng	Ng
σ _{max} [MPa]	Nm ¹¹⁾	50 +/-0.4	Ng	Ng	Ng	Ng

¹⁾ Araldite LY 556

²⁾ Jeffamin

³⁾ XU 3123

⁴⁾ V1/77/78

⁵⁾ DY 965

⁶⁾ Herstellung

⁷⁾ Prepreg

⁸⁾ Harzgehalt

⁹⁾ Lagerung

¹⁰⁾ F_{max}

σ_{max}

¹¹⁾ Nm, Ng

¹²⁾ Viskosität

Bisphenol-A Harz (Vantico AG)

Jeffamin D-230 (Huntsman)

1-Imidazolylmethyl-2-naphthol (Vantico AG)

Versuche 1, 2 und 3 (siehe Tabelle 1)

Flexibilisator DY 965 (Vantico AG)

Herstellung der Pre-pregs und Lamine nach Anzahl Tagen

Anzahl der Lagen =12

Harzgehalt in Prozent nach dem Verpressen der Lamine

Bei 20°C bis 25°C = RT

Höchstkraft (breaking load) gemäss ASTM D 2344

Scherfestigkeit (shear strength) gemäss ASTM D 2344

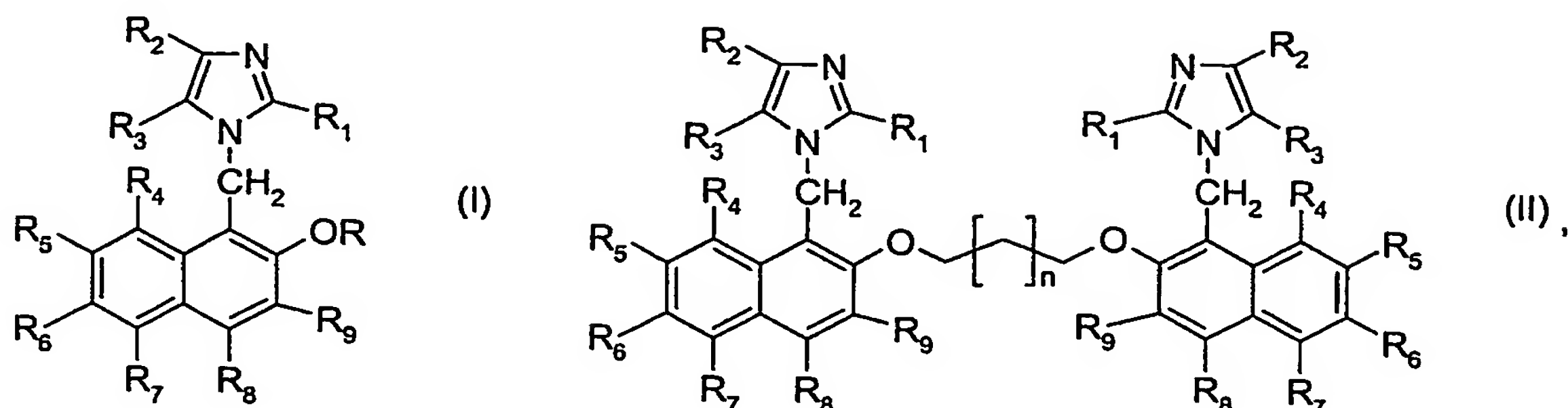
Nm = Nicht messbar, Ng = Nicht gemessen

bestimmt mit Rheometrix RD2 mit einer Platte/Platte Anordnung

Überraschend sind die sehr guten interlaminaren Scherfestigkeiten, die mit den erfindungsgemässen Beschleunigern im unteren Temperaturbereich (60°C-75°C / 4 Stunden) erzielt werden können, siehe Tabelle 2, Formulierungen V6, V7 und Vergleich. Die gefundenen Werte liegen wesentlich höher als beim Vergleichssystem. Auch das mit den erfindungsgemässen Beschleunigern erreichbare Viskositätsniveau von 150 mPa•s bei 60°C liegt deutlich unter dem des Vergleichssystems von 800-1000mPa•s bei 60°C. Dies ist ein wesentlicher weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Beschleuniger im Hinblick auf die Verwendung in Infusionsverfahren, weil dort niedrige Viskositäten nötig sind.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II):



wobei

R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; aromatisches oder aliphatisches C_{3-12} Acyl; oder C_{3-12} Alkyl oder C_{6-10} Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeuten; oder R_1 C_{3-12} Alkyl substituiert mit OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeutet; oder R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander C_{1-17} Alkoxy bedeuten;

R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , und R_9 jeweils unabhängig voneinander H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; C_{1-12} Alkoxy; oder OH bedeuten;

für Formel (I) R C_{1-12} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{6-10} Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-12} Alkenyl; oder C_{3-12} Alkynyl bedeuten; und für Formel (II) $n = 2, 4, 6, 8, 10$, oder 12 bedeutet.

2. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) gemäss Anspruch 1, wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander H; C_{1-17} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; aromatisches oder aliphatisches C_{3-12} Acyl; oder C_{3-12} Alkyl oder C_{6-10} Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeuten; oder R_1 C_{3-12} Alkyl substituiert mit OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeutet; oder R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander C_{1-17} Alkoxy bedeuten;

R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , und R_9 jeweils unabhängig voneinander H; C_{1-10} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; C_{1-12} Alkoxy; oder OH bedeuten;

für Formel (I) R C_{1-12} Alkyl; C_{3-12} Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{7-15} Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-12} Alkenyl; oder C_{3-12} Alkynyl bedeuten; und für Formel (II) $n = 4, 6, 8, 10$, oder 12 bedeutet.

3. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) gemäss Anspruch 2, wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander H; C_{1-17} Alkyl; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; aromatisches oder aliphatisches C_{3-12} Acyl; oder C_{3-12} Alkyl oder C_{6-10} Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeuten; oder R_1 C_{3-12} Alkyl substituiert mit OH, oder C_{1-10} Alkoxy bedeutet; oder R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander C_{1-17} Alkoxy bedeuten; R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , und R_9 jeweils unabhängig voneinander H; C_{1-10} Alkyl; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-17} Alkenyl; C_{3-12} Alkynyl; C_{1-12} Alkoxy; oder OH bedeuten; für Formel (I) R C_{1-12} Alkyl; C_{4-20} Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C_{1-4} Alkylgruppen; C_{3-12} Alkenyl; oder C_{3-12} Alkynyl bedeuten; und für Formel (II) $n = 6, 8, 10$, oder 12 bedeutet.

4. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) gemäss Anspruch 3, wobei die Reste R_2 bis R_9 ein Wasserstoffatom bedeuten, und der Rest R_1 C_{1-4} Alkyl, oder Phenyl, ggf. substituiert mit 1-3 C_{1-4} Alkylgruppen, und R C_{3-12} Alkyl oder C_{3-12} Alkenyl bedeutet, und für Formel (II) $n = 8, 10$, oder 12 bedeutet.

5. Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 1 als Beschleuniger in Epoxidharz-zusammensetzungen.

6. Härtbare Zusammensetzung enthaltend
 - a) ein Epoxidharz, dessen Epoxidgehalt 0,1 bis 11 Epoxidäquivalente/Kg aufweist,
 - b) 1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung aus den Komponenten a) bis d), einer Verbindung gemäss Anspruch 1,
 - c) ein Härter für das Epoxidharz, so bemessen, dass auf eine Epoxidgruppe 0,5 bis 1,5 funktionelle Gruppen des Härters kommen, und optional
 - d) ein in der Epoxidharztechnik üblicher Zusatzstoff.
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter ausgewählt ist aus Di- oder Polyaminen oder Polyamidoamiden.
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxidharz ein Glycidylether, Glycidylester, N- oder N,O-Glycidylderivat einer aromatischen oder heterocyclischen Verbindung, oder eine cycloaliphatische Glycidylverbindung ist.
9. Verwendung einer härtbaren Zusammensetzung gemäss Anspruch 6 als Pressmasse, Sinterpulver, Einkapsuliersystem, Giessharz, zur Herstellung von Prepregs und Laminaten unter Anwendung von Imprägnierverfahren, wie dem RTM-Verfahren, und Injektionsverfahren, zur Herstellung von Bauteilen, insbesondere grossflächiger Bauteile, z. B. Windmühlenflügel.

Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II):



R₁, R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander H; C₁₋₁₇Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₇Alkenyl; C₃₋₁₂Alkynyl; aromatisches oder aliphatisches C₃₋₁₂Acyl; oder C₃₋₁₂Alkyl oder C₆₋₁₀Aryl substituiert mit CN, Hal, OH, oder C₁₋₁₀Alkoxy bedeuten; oder R₁ C₃₋₁₂Alkyl substituiert mit OH, oder C₁₋₁₀Alkoxy bedeutet; oder R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander C₁₋₁₇Alkoxy bedeuten; R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, und R₉ jeweils unabhängig voneinander H; C₁₋₁₇Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₇Alkenyl; C₃₋₁₂Alkynyl; C₁₋₁₂Alkoxy; oder OH bedeuten; für Formel (I) R C₁₋₁₂Alkyl; C₃₋₁₂Cycloalkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₄₋₂₀Cycloalkyl-alkyl, ggf. substituiert mit C₁₋₄Alkylgruppen; C₆₋₁₀Aryl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₇₋₁₅Phenylalkyl, ggf. substituiert mit 1-3 C₁₋₄Alkylgruppen; C₃₋₁₂Alkenyl; oder C₃₋₁₂Alkynyl bedeuten; und für Formel (II) n = 2, 4, 6, 8, 10, oder 12 bedeutet, geeignet als Beschleuniger in härtbaren Epoxidharzzusammensetzungen, die als Pressmasse, Sinterpulver, Enkapsuliersystem, oder Giessharz verwendet werden, oder zur Herstellung von Prepregs und Laminaten mit sehr guten interlaminaren Scherfestigkeitswerten unter Anwendung von Imprägnierverfahren wie dem RTM-Verfahren oder Injektionsverfahren, zur Herstellung von Bauteilen, insbesondere grossflächiger Bauteile, z.B. Windmühlenflügel.

02/23

EP 004 50501

